

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-10233

(P2000-10233A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

| | | | |
|--------------------------|-------|---------------|-----------------|
| (51) IntCl. ¹ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
| G 0 3 C 1/498 | 5 0 2 | G 0 3 C 1/498 | 5 0 2 2 H 1 2 3 |

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願平10-186936

(22) 出願日 平成10年6月17日 (1998.6.17)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 平野 茂夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 戸田 悟

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱現像画像形成材料

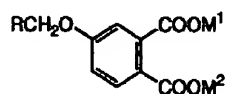
(57) 【要約】

【課題】 画像形成前後の保存性、取り扱い性に優れ、さらには、冷黒調な画像を与え、高感度で低カブリな熱現像画像形成材料を提供する。

【解決手段】 (a) 還元可能な銀塩、(b) 還元剤、(c) バインダーおよび (d) 下記一般式 (1) で表される化合物を含有することを特徴とする熱現像画像形成材料。

【化26】

一般式(1)

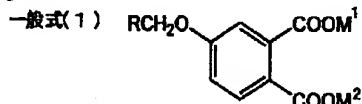


【一般式 (1) 中、Rは2級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロ原子で結合する置換基で置換された1級アルキル基を表す。M¹およびM²は各々水素原子、金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 還元可能な銀塩、(b) 還元剤、(c) バインダーおよび(d) 下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする熱現像画像形成材料。

【化1】



〔一般式(1)中、Rは2級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロ原子で結合する置換基で置換された1級アルキル基を表す。M¹およびM²は各々水素原子、金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。〕

【請求項2】 光触媒として感光性ハロゲン化銀を含有する請求項1の熱現像画像形成材料。

【請求項3】 硬調化剤を含有する請求項1または2の熱現像画像形成材料。

【請求項4】 前記一般式(1)で表される化合物を還元可能な銀塩と同じ層またはその層より支持体に対して遠い層に添加する請求項1、2または3の熱現像画像形成材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像画像形成材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年医療分野や印刷分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】一方、近年急激な進歩をしている半導体レーザーの技術は画像出力装置の小型化を可能としてきた。当然、半導体レーザーを光源として利用できる感赤外線熱現像ハロゲン化銀写真材料の技術も開発され、分光増感技術として特公平3-10391号、特公平6-52387号、特開平5-341432号、特開平6-194781号、特開平6-301141号、EP803764A1が開示されており、さらにハレーション防止技術として特開平7-13295号、米国特許5,380,635号が開示されている。赤外線露光を前提とした感光材料では増感色素、ハレーション防止染料の可視吸収を大幅に少なくすることができ、実質的に色のない感光性材料を

容易に作ることができる。

【0004】しかし、このような感光性材料においても、画像形成前後の保存性が十分でないなどの問題があり、これらの改善が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、画像形成前後の保存性、取り扱い性に優れ、さらには、冷黒調な画像を与え、高感度で低カブリな熱現像画像形成材料を提供することである。

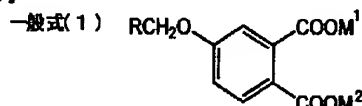
10 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題は下記の本発明で達成された。

(1) (a) 還元可能な銀塩、(b) 還元剤、(c) バインダーおよび(d) 下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする熱現像画像形成材料。

【0007】

【化2】



【0008】〔一般式(1)中、Rは2級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロ原子で結合する置換基で置換された1級アルキル基を表す。M¹およびM²は各々水素原子、金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。〕

(2) 光触媒として感光性ハロゲン化銀を含有する上記(1)の熱現像画像形成材料。

(3) 硬調化剤を含有する上記(1)または(2)の熱現像画像形成材料。

(4) 前記一般式(1)で表される化合物を還元可能な銀塩と同じ層またはその層より支持体に対して遠い層に添加する上記(1)、(2)または(3)の熱現像画像形成材料。

【0009】

【発明の実施形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の熱現像画像形成材料は、熱現像により画像を形成するものであり、還元可能な銀塩と還元剤とバインダーとを含有し、さらに光触媒として感光性ハロゲン化銀を含有する熱現像感光材料であることが好ましい。このような熱現像画像形成材料において、一般式(1)で表される化合物を含有させることによって、高感度で低カブリであり、色調が良く、画像形成前後の保存性に優れた熱現像画像形成材料が得られる。これに対し、例えば、フタル酸の4位の置換基がヘテロ原子で結合する置換基をもたない1級アルキル基のアルコキシ基やヒドロキシ基であるような一般式(1)の化合物とは異なる化合物では、感度が低下したり、画像形成前後の保存性が悪化したりして、実用レベルの性能が得られない。

50 【0010】本発明の一般式(1)で示される化合物に

ついてさらに詳細に説明する。式中、Rは2級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロ原子で結合する置換基で置換された1級アルキル基を表わし、これらは置換基で置換されていてもよい。

【0011】2級アルキル基としては炭素数3~16のもので、例えばイソプロピル、2-ブチル、2-ヘキシル、3-ペンチル、3-ヘプチル、2-オクチル、5-ウンデシル、7-ペンタデシルが挙げられる。

【0012】シクロアルキル基としては炭素数3~16のもので、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロデシルが挙げられる。

【0013】アリール基としては炭素数6~18のもので、例えばフェニル、ナフチルが挙げられる。

【0014】ヘテロ原子で結合する置換基で置換された1級アルキル基に関して説明する。1級アルキル基としては炭素数1~16のもので例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ドデシルが挙げられる。

【0015】これらアルキル基の有するヘテロ原子で結合する置換基としてはハロゲン原子または酸素原子、窒素原子、硫黄原子で結合するものが挙げられる。酸素原子で結合する置換基としてはヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基が、窒素原子で結合する置換基としてはアシルアミノ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基が、硫黄原子で結合する置換基としてはアルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、スルホニル基、スルフィニル基が挙げられる。これらはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子またはその他酸素原子、窒素原子、硫黄原子もしくは炭素原子で形成される置換基でさらに置換されていてもよい。

【0016】Rが1級アルキル基であるときRが有するヘテロ原子で結合する置換基の具体例を以下に述べる。ハロゲン原子としては例えば、弗素原子、塩素原子、臭素原子である。

【0017】アルコキシ基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~10のアルコキシ基で、エチレンオキシやプロピレンオキシ等のアルキレンオキシを繰返し含む基であってもよく、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシである。アリールオキシ基としては炭素数6~24、好ましくは2~12のアリールオキシ基で例えば、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ、3-クロロフェノキシである。アシルオキシ基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~10のアシルオキシ基で例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ、4-ヒドロキシブタノイルオキシである。カルバモイルオキシ基

としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~10のカルバモイルオキシ基で例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシである。スルホニルオキシ基としては炭素数1~16、好ましくは1~10のもので、例えばメタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシである。

【0018】アシルアミノ基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~10のアシルアミノ基で例えば、アセトアミド、2-メトキシプロピオンアミド、p-クロロベンゾイルアミドである。アルキルアミノ基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~10のアルキルアミノ基で例えば、N、N-ジメチルアミノ、N、N-ジエチルアミノ、N-(2-フェノキシエチル)アミノである。アリールアミノ基としては炭素数6~24、好ましくは6~12のアリールアミノ基で例えばアニリノ、m-ニトロアニリノ、N-メチルアニリノである。ウレイド基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~10のウレイド基で例えば、ウレイド、メチルウレイド、N、N-ジエチルウレイド、2-メタンスルホンアミドエチルウレイドである。

【0019】スルファモイルアミノ基としては炭素数0~16、好ましくは炭素数0~10のスルファモイルアミノ基で例えば、ジメチルスルファモイルアミノ、メチルスルファモイルアミノ、2-メトキシエチルスルファモイルアミノである。アルコキシカルボニルアミノ基としては炭素数2~16、好ましくは炭素数2~10のアルコキシカルボニルアミノ基で例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、3-メタンスルホニルプロピルオキシカルボニルアミノである。アリールオキシカルボニルアミノ基としては炭素数7~24、好ましくは7~12のアリールオキシカルボニルアミノ基で例えば、フェノキシカルボニルアミノ、4-シアノフェノキシカルボニルアミノ、2、6-ジメトキシフェノキシカルボニルアミノである。スルホンアミド基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~10のスルホンアミド基で例えば、メタンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、2-メトキシエタンスルホンアミドである。イミド基としては炭素数4~16のイミド基で例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミドである。

【0020】アルキルチオ基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~10のアルキルチオ基で例えば、メチルチオ、ブチルチオ、2-フェノキシエチルチオである。アリールチオ基としては炭素数6~24、好ましくは6~12のアリールチオ基でこれらは例えば、フェニルチオ、2-クロロフェニルチオ、4-シアノフェニルチオである。

【0021】スルファモイル基としては炭素数0~16、好ましくは炭素数0~10のもので、例えばスルフ

5

ァモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイルである。スルホニル基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~10のもので、例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニルである。スルフィニル基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~10のもので、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルである。

【0022】Rが1級アルキル基であるときRの有するヘテロ原子で結合する置換基として好ましくは、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニル基であり、さらに好ましくは、ヒドロキシ基、アルコキシ基である。

【0023】Rの有する置換基としては上記ヘテロ原子で結合する置換基の例として述べたものに加え、炭素原子で結合する置換基として例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシル基、シアノ基が挙げられる。

【0024】アルキル基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~12の直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、イソプロピル、2-ヒドロキシエチル、ベンジル、2-メタンスルホンアミドエチル、2-メトキシエチル、シクロペンチル、2-カルボキシルエチルである。

【0025】アルケニル基としては炭素数2~16、好ましくは2~10のもので、例えばビニル、1-プロペニル、1-ヘキセニル、スチリル等が挙げられる。アルキニル基としては炭素数2~16、好ましくは2~10のもので、例えばエチニル、1-ブチニル、1-ドデセニル、フェニルエチニル等が挙げられる。アリール基としては炭素数6~24、好ましくは6~12のアリール基で例えば、フェニル、ナフチル、p-メトキシフェニルである。

【0026】アシル基としては炭素数1~18、好ましくは1~10のもので、例えばアセチル、ベンゾイルである。オキシカルボニル基としてはアルコキシカルボニル基およびアリールオキシカルボニル基であり、アルコキシカルボニル基としては炭素数2~18、好ましくは2~10のもので、例えばメトキシカルボニル、ベンジロキシカルボニルである。アリールオキシカルボニル基としては炭素数7~18、好ましくは7~12のもので、例えばフェノキシカルボニルである。カルバモイル基としては炭素数1~18、好ましくは1~10のもので、例えばカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイルである。

【0027】Rの置換基を含めた総炭素数は、2級アルキル基の場合は3~18が好ましく、シクロアルキル基の場合は3~18が好ましく、アリール基の場合は6~20が好ましく、ヘテロ原子で結合する置換基で置換さ

6

れた1級アルキル基の場合は1~18が好ましい。

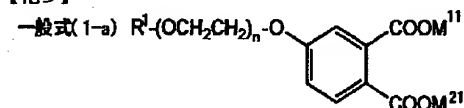
【0028】Rとして好ましくはヘテロ原子で結合する置換基で置換された1級アルキル基であり、より好ましくはヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換された1級アルキル基である。

【0029】M¹、M²は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。金属イオンとしてはナトリウム、カリウムが挙げられ、アンモニウムイオンとしてはアンモニウム、ピリジニウム、トリエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムが挙げられる。M¹、M²としては水素原子またはアルカリ金属が好ましい。

【0030】本発明の一般式(1)で示される化合物のうち好ましくは以下の一般式(1-a)で示されるものである。

【0031】

【化3】

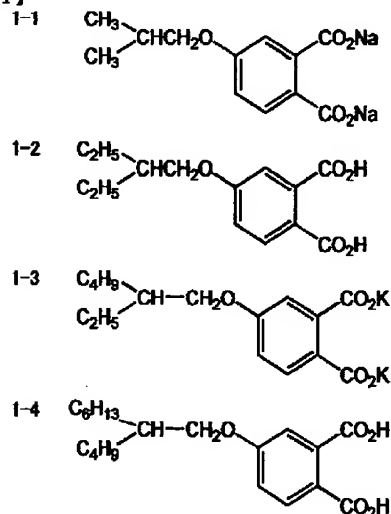


【0032】式中、R¹は水素原子またはアルキル基を表し、nは1~6の整数を表し、M¹¹、M²¹はそれぞれ一般式(1)のM¹、M²と同義であり好ましいものも同じである。

【0033】以下に本発明で用いられる一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0034】

【化4】

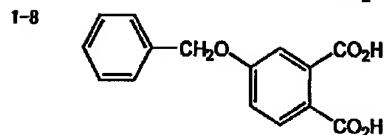
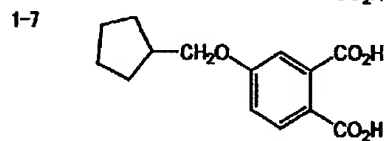
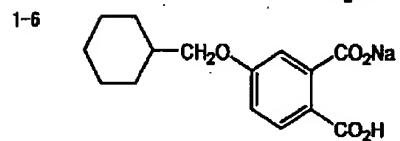
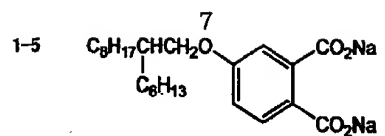


【0035】

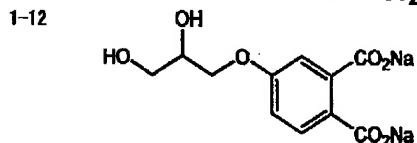
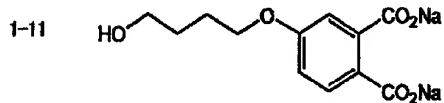
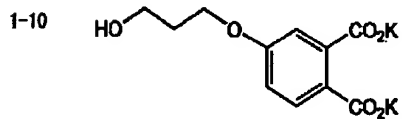
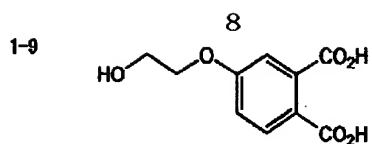
【化5】

(5)

特開2000-10233



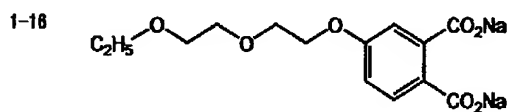
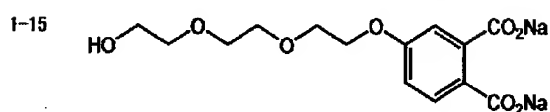
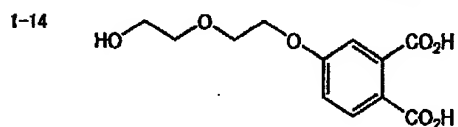
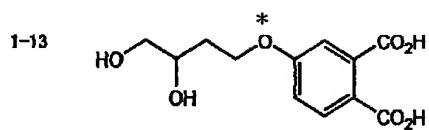
*



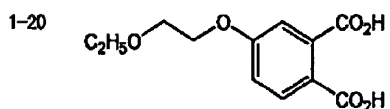
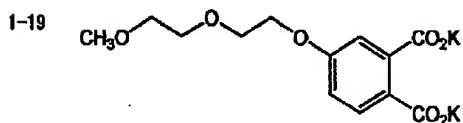
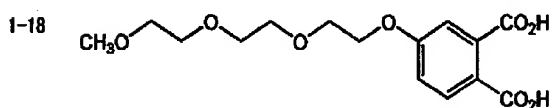
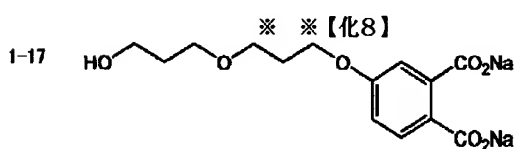
10

【0036】
【化6】

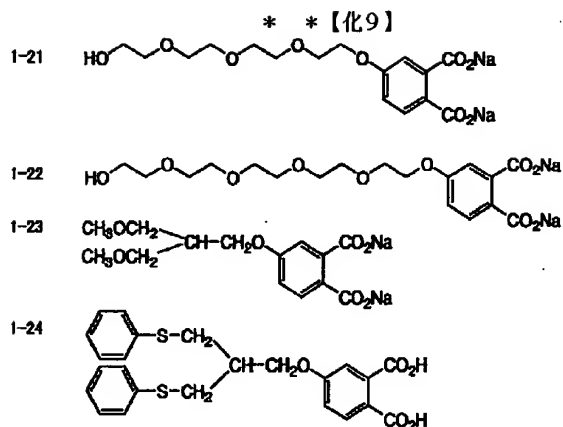
【0037】
【化7】



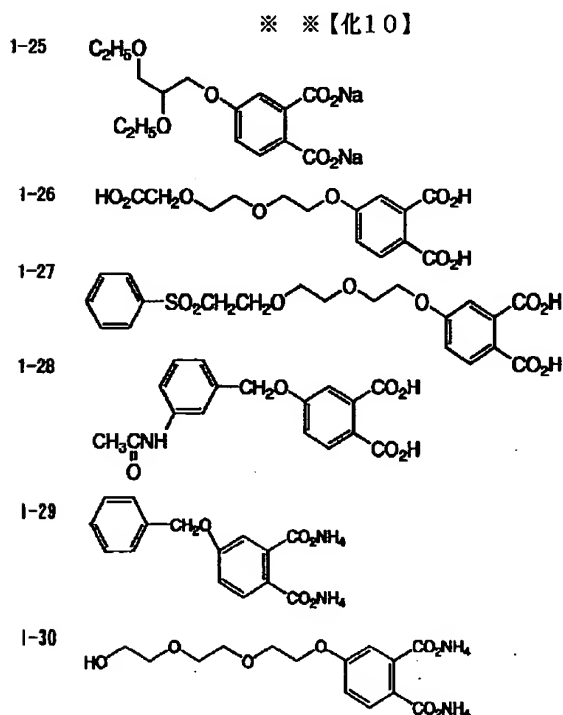
【0038】



【0039】



【0040】



【0041】本発明の一般式(1)で表される化合物の合成例を以下に示す。その他の化合物もそれに準じて合成できる。

【0042】1. 化合物1-10の合成

4-ヒドロキシフタル酸(5.0g)、3-プロモ-1-プロパノール(13g)を炭酸カリウム(10g)と触媒量の18-crown-6と触媒量のヨウ化カリウムの存在下、ジメチルホルムアミド溶媒中加熱還流条件下で反応させた。反応を薄層クロマトグラフ法(TLC)で追跡し、単一の生成物になったところで加熱を中止し室温まで冷却した。反応混合物に無水酢酸、トリエチルアミンを加えアセチル化を行い、水を加えて反応を停止した。この混合物を酢酸エチルで抽出し、有機層を濃縮した。水酸化カリウムのメタノール溶液を加え、加熱還流すると白色の固体が生成する。この固体を濾取し酢酸エチルで洗浄後乾燥すると、4-(3-

★ヒドロキシ-プロポキシ)-フタル酸ジカリウム塩(1.7g)が得られた。

NMR (D₂O): δ 1.93(tt, J=6.3, 6.3Hz, 2H), 3.68(t, J=6.3Hz, 2H), 4.09(t, J=6.3Hz, 2H), 6.86(m, 2H), 7.43(d, J=9.2Hz, 1H)

【0043】2. 化合物1-15の合成

ジメチルホルムアミド 400 ml に 4-ヒドロキシフタル酸ジメチル 84.1 g、2-[2-(2-クロロエトキシ)エトキシ]エタノール 87.7 g、炭酸カリウム 71.8 g および沃化ナトリウム 3 g を添加し、120℃にて6時間攪拌し反応させた。減圧下溶媒を留去濃縮し酢酸エチル300mlおよびメタノール300ml混合溶媒を加えた後濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮して油状物121gを得た。

【0044】メタノール800mlを加えさらに水酸化ナトリウム38.4gの水45ml溶液を加えた後、5時間加熱還流

11

した。放冷後酢酸20mlを加えpH8としメタノール550mlを留去した後、アセトニトリル600mlを加えた。析出した結晶を濾取しメタノール：アセトニトリル=1/2混合溶媒で洗浄した後減圧乾燥して目的物106g (74%)を得た。NMR (D₂O) : δ 3.6-3.8 (m, 8H), 3.9 (2H), 4.25 (2H), 6.95 (2H), 7.55 (1H)

【0045】3. 化合物1-16の合成

(合成中間体の合成) 4-ヒドロキシフタル酸ジメチルエステル 5g、1-(2-クロロエトキシ)-2-エトキシエタン4.4g、炭酸カリウム3.9g、ヨウ化カリウム0.3gのジメチルアセトアミド30ml溶液を100℃で2時間加熱攪拌した。反応溶液を氷冷した後、塩酸(1N)100mlをゆっくり滴下し、次いで酢酸エチル100mlを加えて生成物を抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮することで合成中間体 8gを得た。

【0046】(例示化合物1-16の合成) 合成中間体

8gのエタノール20ml溶液に5N水酸化ナトリウム溶液10mlを加え、80℃で1時間加熱攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、アセトン50mlを加えて生成物を晶析し、これを濾取することで目的物 5gを得た。

¹H NMR (D₂O) : δ 1.15 (t, 3H) 3.59 (q, 2H) 3.62 (d, 2H) 3.71 (d, 2H) 3.86 (d, 2H) 4.22 (d, 2H) 6.95 (s+d, 2H) 7.54 (d, 1H)

【0047】本発明の化合物は、水あるいは適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0048】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0049】一般式(1)で表される化合物の添加量はAg1モル当たり10⁻³モル~10モルが好ましく、さらに10⁻²モル~1モルが好ましい。このような化合物は単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0050】本発明の一般式(1)で表される化合物は、芳香族ポリカルボン酸(例えばフタル酸、4-メチルフタル酸、3-アミノフタル酸、ホモフタル酸、トリメリット酸など)またはその単価金属のモノ塩(例えば

12

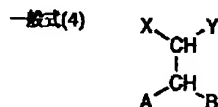
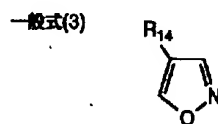
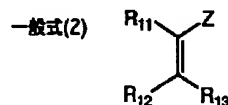
フタル酸ナトリウム塩、フタル酸カリウム塩、4-メチルフタル酸ナトリウム塩、ホモフタル酸ナトリウム塩など)、多塩(例えばフタル酸ジナトリウム塩、フタル酸ジカリウム塩、4-メチルフタル酸ジナトリウム塩、ホモフタル酸ジナトリウム塩、トリメリット酸ジナトリウム塩、トリメリット酸トリナトリウム塩など)と併用してもよい。このような化合物と併用する場合、一般式(1)で表される化合物は、合計量の10モル%以上であることが好ましい。

【0051】一般式(1)で表される化合物の添加層としては、画像形成層である還元可能な銀塩(有機銀塩)を含有する層(好ましくは感光性ハロゲン化銀を含有する感光性層)側に位置する層であればいずれの層であってもよいが、画像形成層あるいは画像形成層より支持体から遠くにある層(中間層や保護層等)あるいはこれらのなかのいずれかの複数の層であることが好ましい。

【0052】本発明において、硬調画像を得る場合には、熱現像画像形成材料に硬調化剤を含有させることが好ましい。硬調化剤としては、下記一般式(2)~一般式(4)で表される置換アルケン誘導体、置換イソオキサゾール誘導体、および特定のアセタール化合物を含有することが好ましい。一般式(2)、一般式(3)、および一般式(4)について説明する。

【0053】

【化11】



【0054】一般式(2)においてR₁₁、R₁₂、R₁₃は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。一般式(2)においてR₁₁とZ、R₁₂とR₁₃、R₁₁とR₁₂、あるいはR₁₃とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。一般式(3)においてR₁₄は、置換基を表す。一般式(4)においてX、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。一般式(4)に

においてXとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0055】一般式(2)で表される化合物について詳しく説明する。

【0056】一般式(2)において R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。一般式(2)において R_{11} とZ、 R_{12} と R_{13} 、 R_{11} と R_{12} 、あるいは R_{13} とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0057】 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} が置換基を表す時、置換基の例としては、例えばハロゲン原子(フッ素原子、クロル原子、臭素原子、またはヨウ素原子)、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む)、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばビリジニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基またはその塩、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、アシルチオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスホリル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、スタニル基等が挙げられる。

【0058】これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0059】一般式(2)においてZで表される電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数 σ_p が正の値を取りうる置換基のことであり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カル

バモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルカンアミド基、スルホンアミド基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、スルホ基(またはその塩)、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スルホニルオキシ基、またはこれら電子吸引性基で置換されたアリール基等である。ここにヘテロ環基としては、飽和もしくは不飽和のヘテロ環基で、例えばビリジル基、キノリル基、ピラジニル基、キノキサリニル基、ベンゾトリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンツイミダゾリル基、ヒダントイン-1-イル基、スクシニミド基、フタルイミド基等がその例として挙げられる。

【0060】一般式(2)においてZで表される電子吸引性基は、さらに置換基を有していてもよく、その置換基としては、一般式(2)の R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} が置換基を表す時に有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。

【0061】一般式(2)において R_{11} とZ、 R_{12} と R_{13} 、 R_{11} と R_{12} 、あるいは R_{13} とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよいが、この時形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環である。

【0062】次に一般式(2)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。

【0063】一般式(2)においてZで表されるシリル基として好ましくは、具体的にトリメチルシリル基、トープチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリメチルシリルジメチルシリル基等である。

【0064】一般式(2)においてZで表される電子吸引性基として好ましくは、総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、さらに好ましくは、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基またはカルバモイル基である。

【0065】一般式(2)においてZで表される基は、電

子吸引性基がより好ましい。

【0066】一般式(2)において R_{11} 、 R_{12} および R_{13} で表される置換基として好ましくは、総炭素数0~30の基で、具体的には上述の一般式(2)のZで表される電子吸引性基と同義の基、およびアルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ウレイド基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、または置換もしくは無置換のアリール基等が挙げられる。

【0067】さらに一般式(2)において R_{11} は、好ましくは電子吸引性基、アリール基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、水素原子、またはシリル基である。

【0068】 R_{11} が電子吸引性基を表す時、好ましくは総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、カルボキシ基(またはその塩)、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。

【0069】 R_{11} がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数6~30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、任意の置換基が挙げられるが、中でも電子吸引性の置換基が好ましい。

【0070】一般式(2)において R_{11} は、より好ましくは、電子吸引性基またはアリール基を表す時である。

【0071】一般式(2)において R_{12} および R_{13} で表される置換基として好ましくは、具体的に、上述の一般式(2)のZで表される電子吸引性基と同義の基、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、置換もしくは無置換のフェニル基等である。

【0072】一般式(2)において R_{12} および R_{13} は、さらに好ましくは、どちらか一方が水素原子で、他方が置換基を表す時である。その置換基として好ましくは、ア

ルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基(特にパーフルオロアルカンアミド基)、スルホンアミド基、置換もしくは無置換のフェニル基、またはヘテロ環基等であり、さらに好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基であり、特に好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、アルコキシ基、またはヘテロ環基である。

【0073】一般式(2)においてZと R_{11} 、あるいはまた R_{12} と R_{13} とが環状構造を形成する場合もまた好ましい。この場合に形成される環状構造は、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環であり、好ましくは5員~7員の環状構造で、置換基を含めたその総炭素数は1~40、さらには3~30が好ましい。

【0074】一般式(2)で表される化合物の中で、より好ましいものの1つは、Zがシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基、またはカルバモイル基を表し、 R_{11} が電子吸引性基またはアリール基を表し、 R_{12} または R_{13} のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。

【0075】さらにまた一般式(2)で表される化合物の中で特に好ましいものの1つは、Zと R_{11} とが非芳香族の5員~7員の環状構造を形成して、 R_{12} または R_{13} のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。この時、 R_{11} と共に非芳香族の環状構造を形成するZとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基等が好ましく、また R_{11} としては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0076】次に一般式(3)で表される化合物について説明する。

【0077】一般式(3)において R_{14} で表される置換基としては、一般式(2)の R_{11} ~ R_{13} の置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。

【0078】一般式(3)において R_{14} で表される置換基は、好ましくは電子吸引性基またはアリール基である。

R₁₄が電子吸引性基を表す時、好ましくは、総炭素数0～30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、イミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはヘテロ環基である。

【0079】R₁₄がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数0～30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、一般式(2)のR₁₁、R₁₂、R₁₃が置換基を表す時にその置換基として説明したものと同一ものが挙げられる。

【0080】一般式(3)においてR₁₄は、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ヘテロ環基、または置換もしくは無置換のフェニル基であり、最も好ましくはシアノ基、ヘテロ環基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0081】次に一般式(4)で表される化合物について詳しく説明する。

【0082】一般式(4)においてX、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。XとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0083】一般式(4)においてX、Yで表される置換基としては、一般式(2)のR₁₁～R₁₃の置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。具体的には、アルキル基（パーフルオロアルキル基、トリクロロメチル基等を含む）、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、カルバモイル基、チオカルボニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ホスホリル基、カルボキシ基（またはその塩）、スルホ基（またはその塩）、ヒドロキシ基（またはその塩）、メルカプト基（またはその塩）、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基等が挙げられる。

【0084】これらの基はさらに置換基を有していてもよい。またXとYは、互いに結合して環状構造を形成していてもよく、この場合に形成される環状構造としては、非芳香族の炭素環でも、非芳香族のヘテロ環であってもよい。

【0085】一般式(4)においてX、Yで表される置換基は、好ましくは総炭素数1～40の、より好ましくは総炭素数1～30の基であり、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アルコキシ基、またはアリール基等が挙げられる。

【0086】一般式(4)においてX、Yは、より好ましくはシアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、ホルミル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、ヘテロ環基、または置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、ホルミル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ヘテロ環基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等である。

【0087】XとYが、互いに結合して非芳香族の炭素環、または非芳香族のヘテロ環を形成している場合もまた好ましい。この時、形成される環状構造は5員～7員環が好ましく、その総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。環状構造を形成するXおよびYとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0088】一般式(4)においてA、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表し、これらは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

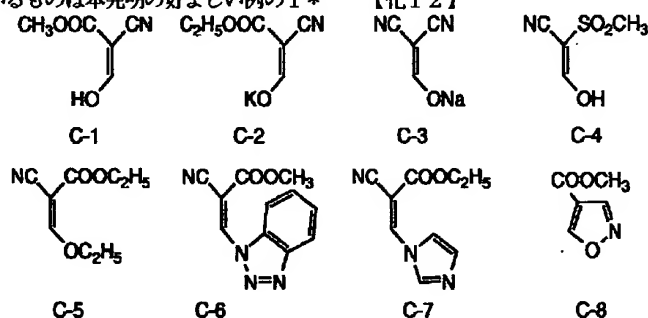
【0089】一般式(4)においてA、Bで表される基は、好ましくは総炭素数1～40の、より好ましくは総炭素数1～30の基であり、さらに置換基を有していてもよい。

【0090】一般式(4)においてA、Bは、これらが互いに結合して環状構造を形成している場合がより好まし

い。この時形成される環状構造は5員～7員環の非芳香族のヘテロ環が好ましく、その総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。この場合に、A、Bが連結した例(—A—B—)を挙げれば、例えば—O—(CH₂)₂—O—, —O—(CH₂)₃—O—, —S—(CH₂)₂—S—, —S—(CH₂)₃—S—, —S—ph—S—, —N(CH₃)—(CH₂)₂—O—, —N(CH₃)—(CH₂)₂—S—, —O—(CH₂)₂—S—, —O—(CH₂)₃—S—, —N(CH₃)—ph—O—, —N(CH₃)—ph—S—, —N(ph)—(CH₂)₂—S—等である。

【0091】本発明に用いられる一般式(2)～一般式(4)で表される化合物は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。こうした吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号に記載された基が挙げられる。またこれらハロゲン化銀への吸着基は、アレカーサー化されていてもよい。その様なアレカーサーとしては、特開平2-285344号に記載された基が挙げられる。

【0092】本発明に用いられる一般式(2)～一般式(4)で表される化合物は、その中にカブラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。特にバラスト基が組み込まれているものは本発明の好ましい例の1*



【0096】

※ ※【化13】

*つである。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

【0093】本発明に用いられる一般式(2)～一般式(4)で表される化合物は、その中にカチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)が含まれていてもよい。特にエチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、あるいは(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基が含まれているものは、本発明の好ましい例の1つである。これらの基の具体例としては、例えば特開平7-234471号、特開平5-333466号、特開平6-19032号、特開平6-19031号、特開平5-45761号、米国特許4994365号、米国特許4988604号、特開平3-259240号、特開平7-5610号、特開平7-244348号、独国特許4006032号等に記載の化合物が挙げられる。

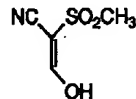
【0094】次に本発明に用いられる一般式(2)～一般式(4)で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。このほか、実施例使用の硬調化剤2も挙げられる。

【0095】

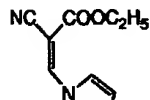
【化12】



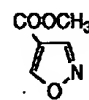
C-3



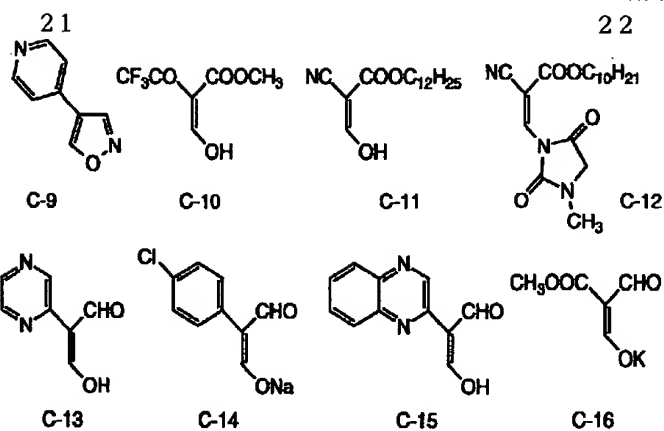
C-4



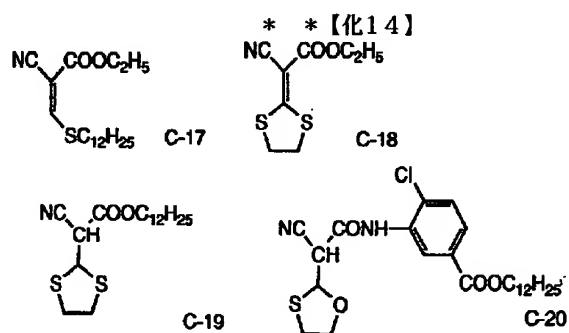
C-7



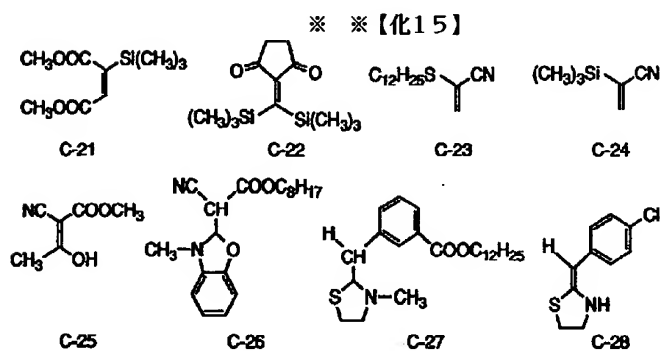
C-8



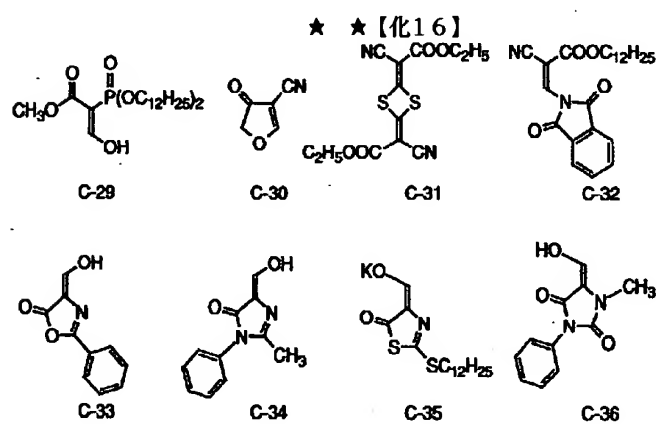
【0097】



【0098】

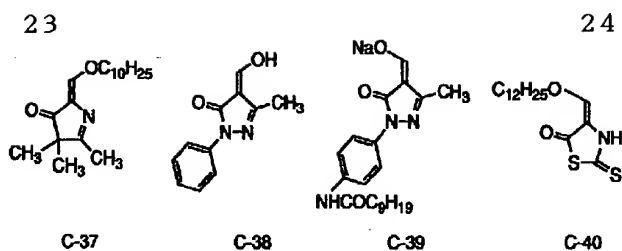


【0099】



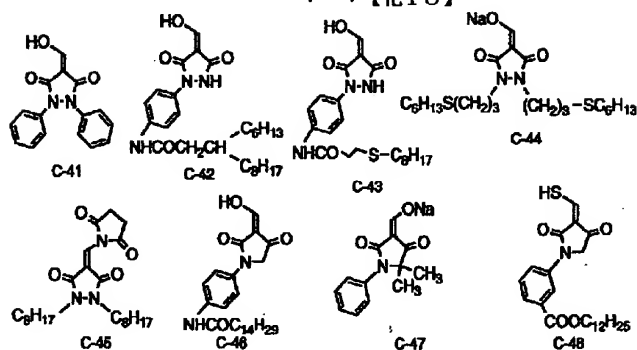
【0100】

☆ ☆ 【化17】



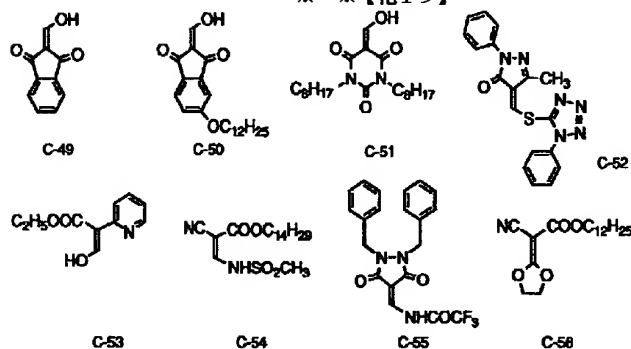
【0101】

* * 【化18】



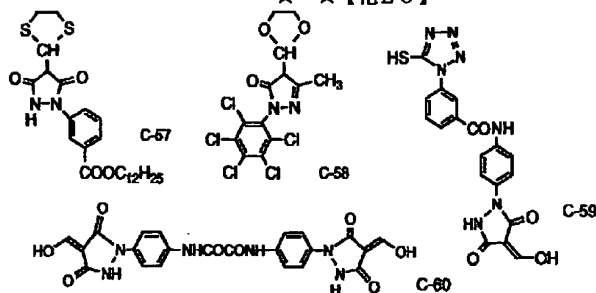
【0102】

※ ※ 【化19】



【0103】

★ ★ 【化20】



【0104】一般式(2)～一般式(4)で表される化合物は公知の方法により容易に合成することができるが、例えば、米国特許545515号、米国特許5635339号、米国特許5654130号、国際特許WO-97/34196号、あるいは特願平9-354107号、特願平9-309813号、特願平9-272002号に記載の方法を参考に合成することができる。

【0105】本発明に用いられる一般式(2)～一般式

☆(4)で表される化合物は、1種のみ用いても、2種以上を併用しても良い。また上記のもの他に、米国特許545515号、米国特許5635339号、米国特許5654130号、国際特許WO-97/34196号、米国特許5686228号に記載の化合物、あるいはまた特願平8-279962号、特願平9-228881号、特願平9-273935号、特願平9-354107号、特願平9-309813号、特願平9-29

6174号、特願平9-282564号、特願平9-272002号、特願平9-272003号、特願平9-332388号に記載された化合物を併用して用いても良い。

【0106】さらに本発明においては、硬調化剤としてヒドラジン誘導体を用いてもよく、特願平9-166628号、特願平8-279957号、特願平9-240511号に記載のヒドラジン誘導体を用いることもできる。さらには下記のとおりヒドラジン誘導体を用いることもできる。即ち、特公平6-77138号に記載の(化1)

10 で表される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報8頁~18頁に記載の1~38の化合物。特開平6-230497号に記載の一般式(4)、一般式(5)および一般式(6)で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1~化合物4-10、28頁~36頁に記載の化合物5-1~5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1~化合物6-7。特開平6-289520号に記載の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物で、具体的には同公報5頁~7頁に記載の化合物1-1)~1-17)および2-1)。特開平6-313936号に記載の(化2)および(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6頁~19頁に記載の化合物。特開平6-313951号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁~5頁に記載の化合物。特開平7-5610号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報5頁~10頁に記載の化合物I-1~I-38。特開平7-77783号に記載の一般式(II)で表される化合物で、具体的には同公報10頁~27頁に記載の化合物II-1~II-102。特開平7-104426号に記載の一般式(H)および一般式(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8頁~15頁に記載の化合物H-1~H-44。欧州特許713131A号に記載の、ヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式(A)、一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)、一般式(E)、一般式(F)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物N-1~N-30。欧州特許713131A号に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物D-1~D-55。

【0107】さらに1991年3月22日発行の「公知技術(1~207頁)」(アズテック社刊)の25頁から34頁に記載の種々のヒドラジン誘導体。特開昭62-86354号(6頁~7頁)の化合物D-2およびD-39。

【0108】本発明において硬調化剤は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類

(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0109】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、硬調化剤の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0110】これら硬調化剤は、支持体に対して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0111】これら硬調化剤の添加量は銀1モルに対し $1 \times 10^{-6} \sim 1$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルが最も好ましい。

【0112】一般式(2)~(4)の化合物とヒドラジン誘導体とを併用することもできる。

【0113】また、本発明は硬調画像形成のために、前記の硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1~AM-5、同5,545,507に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1~HA-11、同5,545,507に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1~CN-13、同5,558,983に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1~CA-6、日本特許特願平8-132836に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1~A-42、B-1~B-27、C-1~C-14などを用いることができる。

【0114】前記の硬調化剤、および硬調化促進剤の合成方法、添加方法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように行うことができる。

【0115】本発明に用いることのできる還元可能な銀塩としては例えば有機銀塩が挙げられ、有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28の)長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0~10.0の範囲の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5~70wt%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪酸カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の

銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0116】本発明に好ましく用いられる有機酸銀は、上記に示した有機酸のアルカリ金属塩(Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる)溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることで調製される。本発明の有機酸アルカリ金属塩は、上記有機酸をアルカリ処理することによって得られる。本発明の有機酸銀は任意の好適な容器中で回分式または連続式で行うことができる。反応容器中の攪拌は粒子の要求される特性によって任意の攪拌方法で攪拌することができる。有機酸銀の調製法としては、有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液の入った反応容器に硝酸銀水溶液を徐々にあるいは急激に添加する方法、硝酸銀水溶液の入った反応容器に予め調製した有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液を徐々にあるいは急激に添加する方法、予め調製した硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法のいずれもが好ましく用いることができる。

【0117】硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は調製する有機酸銀の粒子サイズ制御のために任意の濃度の物を用いることができ、また任意の添加速度で添加することができる。硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液の添加方法としては、添加速度一定で添加する方法、任意の時間間数による加速添加法あるいは減速添加法にて添加することができる。また反応液に対し、液面に添加してもよく、また液中に添加してもよい。予め調製した硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法の場合には、硝酸銀水溶液あるいは有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液のいずれかを先行させて添加することもできるが、硝酸銀水溶液を先行させて添加することが好ましい。先行度としては総添加量の0から50vol%が好ましく、0から25vol%が特に好ましい。また特開9-127643号公報等に記載のように反応中の反応液のpHないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

【0118】添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は粒子の要求される特性によりpHを調整することができる。pH調整のために任意の酸やアルカリを添加することができる。また、粒子の要求される特性により、例えば調整する有機酸銀の粒子サイズの制御のため反応容器中の温度を任意に設定することができるが、添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液も任意の温度に調整することができる。有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は液の流

動性を確保するために、50℃以上に加熱保温することが好ましい。

【0119】本発明に用いる有機酸銀は第3アルコールの存在下で調製されることが好ましい。本発明に用いる第3アルコールは総炭素数15以下の物が好ましく、10以下が特に好ましい。好ましい第3アルコールの例としては、tert-ブタノール等が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

【0120】本発明に用いられる第3アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでも良いが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、本発明の第3アルコールの使用量は有機酸銀調製時の溶媒としてのH₂Oに対して重量比で0.01~10の範囲で任意に使用することができるが、0.03~1の範囲が好ましい。

【0121】本発明には、メルカプト基またはチオン基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12~22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4,123,274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアゾールの銀塩などの1,2,4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許第3,301,678号に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩を含む。さらに、イミノ基を含む化合物も使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾールまたは1-H-テトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許第4,761,361号および同第4,775,613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物をも使用することもできる。

【0122】本発明に用いることができる有機酸銀の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸0.01μm以上0.20μm以下、長軸0.10μm以上5.0μm以下が好ましく、短軸0.01μm以上0.15μm以下、長軸0.10μm以上4.0μm以下がより好ましい。有機酸銀の粒子サイズ分布は単分散

であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0123】本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

【0124】本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない有機銀塩固体分散物を得る目的で、画像形成媒体である有機銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的に含まない水分散液を高流速に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることが好ましい。

【0125】そして、このような工程を経た後に、感光性銀塩水溶液と混合して感光性画像形成媒体塗布液を製造する。このような塗布液を用いて熱現像画像形成材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像画像形成材料が得られる。これに対し、高圧、高流速に変換して分散する時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下しやすくなる。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる。一方、感光性銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機銀塩の一部を感光性銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下しやすくなる。

【0126】上記において、高圧、高速化に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性銀塩を含まないものであり、その含有量は非感光性の有機銀塩に対して0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0127】本発明において、上記のような分散法を実施するのに用いられる固体分散装置およびその技術については、例えば『分散系レオロジーと分散化技術』(梶内俊夫、薄井洋基 著、1991、信山社出版(株)、p357~p403)、『化学工学の進歩第24集』(社団法人 化学工学会東海支部 編、1990、積書店、p184~p185)、等に詳しいが、本発明での分散法は、少なくとも有機銀塩を含む水分散物を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送

入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0128】本発明が関連する高圧ホモジナイザーについては、一般には、(a)分散質が狭間隙を高圧、高速で通過する際に生じる『剪断力』、(b)分散質が高圧下から常圧に解放される際に生じる『キャビテーション力』、等の分散力によって微細な粒子への分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で、高流速に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。使用圧力は一般には100~600kg/cm²、流速は数m~30m/秒の範囲であり、分散効率を上げるために高流速部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したもののも考案されている。これに対して、近年更に高圧、高流速での分散が可能となる装置が開発されてきており、その代表例としてはマイクロフルイダイザー(マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社)、ナノマイザー(特殊機化工業(株))などが挙げられる。

【0129】本発明に適した分散装置としては、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製マイクロフルイダイザーM-110S-EH(G10Zインターラクションチャンバー付き)、M-110Y(H10Zインターラクションチャンバー付き)、M-140K(G10Zインターラクションチャンバー付き)、HC-5000(L30ZまたはH230Zインターラクションチャンバー付き)、HC-8000(E230ZまたはL30Zインターラクションチャンバー付き)等が挙げられる。

【0130】これらの装置を用い、少なくとも有機銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させることにより所望の圧力を印加し、この後に配管内の圧力を大気圧に急速に戻す等の方法で分散液に急激な圧力降下を生じさせることにより本発明に最適な有機銀塩分散物を得ることが可能である。

【0131】分散操作に先だって、原料液を予備分散することが好ましい。予備分散する手段としては公知の分散手段(例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、バンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル)を用いることができる。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

31

【0132】本発明の有機銀塩分散においては、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって所望の粒子サイズに分散することが可能であるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が200m/秒～600m/秒、圧力降下時の差圧が900～3000kg/cm²の範囲が好ましく、流速が300m/秒～600m/秒、圧力降下時の差圧が1500～3000kg/cm²の範囲であることが更に好ましい。分散処理回数は必要に応じて選択できるが、通常は1回～10回の処理回数を選ばれるが、生産性の点からは1回～3回程度の処理回数
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 10720 10725 10730 10735 10740 10745 10750 10755 10760 10765 10770 10775 10780 10785 10790 10795 10800 10805 10810 10815 10820 10825 10830 10835 10840 10845 10850 10855 10860 10865 10870 10875 10880 10885 10890 10895 10900 10905 10910 10915 10920 10925 10930 10935 10940 10945 10950 10955 10960 10965 10970 10975 10980 10985 10990 10995 11000 11005 11010 11015 11020 11025 11030 11035 11040 11045 11050 11055 11060 11065 11070 11075 11080 11085 11090 11095 11100 11105 11110 11115 11120 11125 11130 11135 11140 11145 11150 11155 11160 11165 11170 11175 11180 11185 11190 11195 11200 11205 11210 11215 11220 11225 11230 11235 11240 11245 11250 11255 11260 11265 11270 11275 11280 11285 11290 11295 11300 11305 11310 11315 11320 11325 11330 11335 11340 11345 11350 11355 11360 11365 11370 11375 11380 11385 11390 11395 11400 11405 11410 11415 11420 11425 11430 11435 11440 11445 11450 11455 11460 11465 11470 11475 11480 11485 11490 11495 11500 11505 11510 11515 11520 11525 11530 11535 11540 11545 11550 11555 11560 11565 11570 11575 11580 11585 11590 11595 11600 11605 11610 11615 11620 11625 11630 11635 11640 11645 11650 11655 11660 11665 11670 11675 11680 11685 11690 11695 11700 11705 11710 11715 11720 11725 11730 11735 11740 11745 11750 11755 11760 11765 11770 11775 11780 11785 11790 11795 11800 11805 11810 11815 11820 11825 11830 11835 11840 11845 11850 11855 11860 11865 11870 11875 11880 11885 11890 11895 11900 11905 1

が、画像形成材料1 μm^2 当たりの塗布量で示して、銀量として0.1~5g/ μm^2 が好ましく、さらに好ましくは1~3g/ μm^2 である。

【0143】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であつてもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0144】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えばリサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20 μm 以下、より好ましくは0.01 μm 以上0.15 μm 以下、更に好ましくは0.02 μm 以上0.12 μm 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常品である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常品でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0145】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比として好ましい値は100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1である。さらに、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い(100)面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数(100)面の比率は増感色素の吸着における(111)面と(100)面との吸着依存性を利用したT.Tani; J. Imaging Sci., 29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0146】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VIII族(第7族~第10族)の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-8} モルから 1×10^{-4} モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。

【0147】本発明に用いられるロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。例えば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキサラト等を持つもの、例えば、ヘキサクロロロジウム(III)錯塩、ペンタクロロアコロジウム(III)錯塩、テトラクロロジウム(III)錯塩、ヘキサプロモロジウム(III)錯塩、ヘキサアンミンロジウム(III)錯塩、トリザトロジウム(III)錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液(例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、あるいはハロゲン化アルカリ(例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等)を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0148】これらのロジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-8} モル~ 5×10^{-6} モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 5×10^{-8} モル~ 1×10^{-6} モルである。

【0149】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0150】本発明に用いられるレニウム、ルテニウム、オスミウムは特開昭63-2042号、特開平1-285941号、同2-20852号、同2-20855号等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。

$(ML_6)]^{n-}$

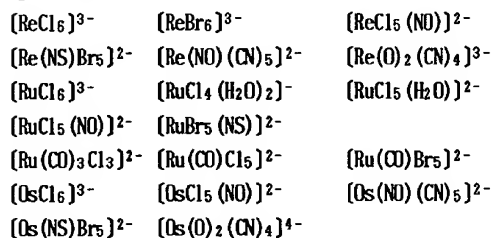
ここでMはRu、ReまたはOsを表し、Lは配位子を表し、nは0、1、2、3または4を表す。

【0151】この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。

【0152】また好ましい配位子としてはハロゲン化合物配位子、シアン化合物配位子、シアノ酸化合物配位子、ニト

ロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0153】



【0154】これらの化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-5} モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-6} モルである。

【0155】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0156】これらの化合物をハロゲン化銀の粒子形成中に添加してハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属錯体の粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるいは粒子形成中に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入する方法などがある。特に粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0157】粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0158】本発明で用いられるイリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザライリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0159】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に、コバルト、鉄、ニッケル、クロム、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛、等の金属原子を含有して

もよい。コバルト、鉄、クロム、さらにルテニウムの化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオン、ヘキサシアノクロム酸イオン、ヘキサシアノルテニウム酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体は均一に含有させても、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0160】上記金属はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-9} ～ 1×10^{-4} モルが好ましい。また、上記金属を含有させるには単塩、複塩、または錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。

【0161】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0162】本発明のハロゲン化銀乳剤に金増感を施す場合に用いられる金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては塩化金酸、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ビリジルトリクロロゴールドなどが挙げられる。

【0163】金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-7} モル以上 1×10^{-3} モル以下、より好ましくは 1×10^{-6} モル以上 5×10^{-4} モル以下である。

【0164】本発明のハロゲン化銀乳剤は金増感と他の化学増感とを併用することが好ましい。他の化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができる。金増感法と組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、セレン増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

【0165】本発明に好ましく用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチンに含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなど種々の条件下で変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-7} ～ 1×10^{-2} モルであり、より好まし

くは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルである。

【0166】本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、通常、不安定型および/または非不安定型セレン化合物を添加して40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭44-15748号、同43-13489号、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-324855号等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平4-324855号中の一般式(VIII)および(IX)で示される化合物を用いることが好ましい。

【0167】本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成させる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特開平5-313284号に記載の方法で試験することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P-Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。具体的には、米国特許第1,623,499号、同第3,320,069号、同第3,772,031号、英国特許第235,211号、同第1,121,496号、同第1,295,462号、同第1,396,696号、カナダ特許第800,958号、特開平4-204640号、特願平3-53693号、同3-131598号、同4-129787号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション(J. Chem. Soc. Chem. Commun.), 635(1980)、ibid, 1102(1979)、ibid, 645(1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション1 (J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1), 2191(1980)、S. パタイ(S. Patai) 編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレニウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ(The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol.1(1986)、同 Vol.2(1987)に記載の化合物を用いることができる。特に特開平5-313284号中の一般式(II)、(III)、(IV)で示される化合物が好ましい。

【0168】本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熱成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、好ましくは7~10であり、温度としては40~95℃、好ましくは45~85℃である。

【0169】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熱成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

【0170】本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0171】本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧州公開特許293,917号に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0172】本発明に用いられる画像形成材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。

【0173】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0174】本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Hamby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳「液体混合技術」(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0175】本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるものであればいかなるものでもよい。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色

素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item1831X項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメージャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0176】赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-28738号に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-28738号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

【0177】750~1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ヒリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号、同3,719,495号、同3,877,943号、英国特許1,466,201号、同1,469,117号、同1,422,057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0178】本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭62-58239号、同3-13863号、同3-138642号、同4-255840号、同5-72659号、同5-72661号、同6-222491号、同2-230506号、同6-258757号、同6-317868号、同6-324425号、特表平7-500926号、米国特許5,541,054号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平3-163440号、同6-301141号、米国特許5,441,899号に記載された色素)、メロ

シアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号、同49-105524号、同51-127719号、同52-80829号、同54-61517号、同59-214846号、同60-6750号、同63-159841号、特開平6-35109号、同6-59381号、同7-146537号、同7-146537号、特表平55-50111号、英国特許1,467,638号、米国特許5,281,515号に記載された色素)が挙げられる。

【0179】また、J-bandを形成する色素として米国特許5,510,236号、同3,871,887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

【0180】これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はResearch Disclosure176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0181】増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0182】また、米国特許3,469,987号明細書等が開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等が開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許3,822,135号、同4,006,025号明細書等が開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号が開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号が開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0183】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であるこ

とが認められている乳剤調製のいかなる工程中であつてもよい。例えば米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または/および脱塩前の時期、脱塩工程中および/または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0184】本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、感光性層（画像形成層）のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} 〜1モルが好ましく、 10^{-4} 〜 10^{-1} モルがさらに好ましい。

【0185】本発明の熱現像画像形成材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であつてよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5〜50モル%含まれることが好ましく、10〜40モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10〜50モル%と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるアレカーサーであつてもよい。

【0186】有機銀塩を利用した熱現像画像形成材料においては広範囲の還元剤が特開昭46-6074号、同47-1238号、同47-33621号、同49-46427号、同49-115540号、同50-14334号、同50-36110号、同50-147711号、同51-32632号、同51-1023721号、同51-32324号、同51-51933号、同52-84727号、同55-108654号、同56-146133号、同57-82828号、同57-82829号、特開平6-3793号、米国特許3,667,958号、同3,679,426号、同3,751,252号、同3,751,255号、同3,761,270号、同3,782,949号、同3,839,048号、同3,928,686号、同5,464,738号、独特許2321328号、欧州特許692732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキ

シム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)アロピオニル- β -フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばヒドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ヒペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸および β -アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル- α -シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル- α -シアノフェニルアセテートなどの α -シアノフェニル酢酸誘導体；2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジプロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス- β -ナフトール；ビス- β -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2',4'-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロヒペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-セブチル-6-ヒドロシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-セブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)アロパン、4,4-エチリデン-ビス(2-セブチル-6-メチルフェノール)、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)アロパンなど)；アスコルビン酸誘導体(例えば、ハルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど)；ならびにベンジルおよびビアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール(トコフェロールなど)などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0187】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミ

ル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0188】画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させる上でも有利になることがある。色調剤は画像形成層を有する面に銀1モル当たりの0.1~50モル%の量含まれることが好ましく、0.5~20モル%含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0189】有機銀塩を利用した熱現像画像形成材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英国特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオリンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート)；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリプロモメチルスルホニル-(ベンゾチアゾール))；ならびに3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオリン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオリンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩(例えば4-(1-ナフチ

ル)フタラジン、5-メチルフタラジン、6-メチルフタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-イソブチルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-メトキシフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジン)；フタラジンまたはその誘導体とフタル酸化合物(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオリン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(オクロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

【0190】本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0191】本発明においては、画像形成層である有機銀塩含有層が溶媒の30wt%以上が水である塗布液を用いて塗布し乾燥して形成されることが好ましく、さらに有機銀塩含有層のバインダー(以降「本発明のポリマー」という)として水系溶媒(水溶媒)に可溶または分散可能で、特に25°C60%RHでの平衡含水率が2wt%以下のポリマーのラテックスを用いることが好ましい。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0192】ここでいう本発明のポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70wt%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のセルソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0193】なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0194】本発明でいう「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。25℃60%RHにおける平衡含水率= $\{(W1-W0)/W0\} \times 100$ (wt%)

【0195】含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、

【0196】本発明のポリマーの25℃60%RHにおける平衡含水率は2wt%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01wt%以上1.5wt%以下、さらに好ましくは0.02wt%以上1wt%以下が望ましい。

【0197】本発明のポリマーは、前述の水系溶媒に可溶または分散可能で25℃60%RHにおける平衡含水率が2wt%以下であれば特に制限はない。これらのポリマーのうち、水系溶媒に分散可能なポリマーは特に好ましい。

【0198】分散状態の例としては、固体ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。

【0199】本発明において好ましい態様としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ゴム系樹脂(例えばSBR樹脂)、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよい。ポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0200】本発明のポリマーとしてはこれらのポリマーが水系分散媒に分散したものである。ここで水系とは、組成の30wt%以上が水である分散媒をいう。分散状態としては乳化分散したもの、ミセル分散したもの、更に分子中に親水性部位を持ったポリマーを分子状態で分散したものなど、どのようなものでもよいが、これらのうちでラテックスが特に好ましい。

【0201】好ましいポリマーの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値はwt%、分子量は数平均分子量である。

【0202】P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテック

ス(分子量37000)

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000)

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(分子量45000)

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)

P-5;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(分子量120000)

P-6;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(分子量108000)

P-7;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(分子量150000)

P-8;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(分子量280000)

P-9;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)

P-10;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)

P-11;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)

【0203】上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA;メチルメタクリレート, EA;エチルアクリレート, MAA;メタクリル酸, 2EHA;2-エチルヘキシルアクリレート, St;スチレン, Bu;ブタジエン, AA;アクリル酸, DVB;ジビニルベンゼン, VC;塩化ビニル, AN;アクリロニトリル, VDC;塩化ビニリデン, Et;エチレン, IA;イタコン酸。

【0204】以上に記載したポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル樹脂の例としては、セビアンA-4635, 46583, 4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂の例としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size, WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30, 40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂の例としては、LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx 416, 410, 438C, 2507(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂の例としては、G351, G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂の例としては、L502, L513(以上旭化成工業(株)製)など、オレフィン樹脂の例としては、ケミバールS120, SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。

【0205】これらのポリマーはポリマーラテックスとして単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0206】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位と

の重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99wt%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0207】本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416、等が挙げられる。

【0208】本発明の画像形成材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30wt%以下、より好ましくは20wt%以下が好ましい。

【0209】本発明の有機銀塩含有層は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものであるが、有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の重量比が1/10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が好ましい。

【0210】また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層(乳剤層)でもあり、このような場合の、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比は400~5、より好ましくは200~10の範囲が好ましい。

【0211】本発明の画像形成層の全バインダー量は0.2~30g/m²、より好ましくは1~15g/m²の範囲が好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0212】本発明において画像形成材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒(ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す)は、水を30wt%以上含む水系溶媒である。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50wt%以上、より好ましくは70wt%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水のほか、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセルソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5(数値はwt%)などがある。

【0213】本発明におけるハロゲン化銀乳剤または/および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号および同第2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号および同第2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許第2,72

8,663号に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号に記載のオキシム、ニトロソ、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号および同第4,442,202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号および同第4,137,079号、第4,138,365号および同第4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号に記載のリン化合物などがある。

【0214】本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、米国特許第5340712号、同5369000号、同5464737号に開示されているような化合物が挙げられる。

【0215】本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0216】本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは 1×10^{-9} モル~ 1×10^{-3} モル、さらに好ましくは 1×10^{-9} モル~ 1×10^{-4} モルの範囲である。

【0217】本発明における熱現像画像形成材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有しても良い。本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4,784,939号、同4,152,160号、特願平8-151242号、同8-151241号、同8-98051号などに記載の化合物が挙げられる。本発明の安息香酸類は画像形成材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては画像形成層(感光性層)を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良

い。本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル以上2モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0218】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0219】本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、 Ar-SM 、 Ar-S-S-Ar で表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムもしくはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環基である。好ましくは、これらの基中の複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、アリン、キノリンまたはキナゾリンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、BrおよびCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)およびアルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビスベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトアリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0220】これらのメルカプト化合物の添加量としては乳剤中に銀1モル当たり0.001~1.0モルの範囲が好

ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.01~0.3モルの量である。

【0221】本発明における画像形成層(感光性層)には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコーン樹脂などを用いることができる。

【0222】本発明における熱現像画像形成材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。

【0223】本発明の表面保護層のバインダーとしてはいかなるポリマーでもよいが、カルボン酸残基を有するポリマーを $100\text{mg}/\text{m}^2$ 以上 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下含むことが好ましい。ここでいうカルボキシル残基を有するポリマーとしては天然高分子(ゼラチン、アルギン酸など)、変性天然高分子(カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチンなど)、合成高分子(ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルキルメタクリレート/アクリレート共重合体、ポリスチレン/ポリメタクリレート共重合体など)などが挙げられる。こうしたポリマーのカルボキシル残基の含有量としてはポリマー100g当たり 1×10^{-2} モル以上1.4モル以下であることが好ましい。また、カルボン酸残基はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機カチオンなどと塩を形成してもよい。

【0224】本発明の表面保護層としては、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエンスチレン、スチレン-イソプレン-スチレン)、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。また、表面保護層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0225】本発明における画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、米国特許第3,253,921号、同第2,274,782号、同第2,527,583号および同第2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,699号に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度が0.1~3.0であることが好ましく、0.2~1.5が特に好ましい。

【0226】本発明における画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、艶消剤、例えばデンブアン、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、米国特許第2,992,101号および同第2,701,245号に記載された種類のビーズを含むポリマービーズなどを含有することができる。また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかなるようでも良

いが、ベック平滑度が50秒以上10000秒以下が好ましく、特に80秒以上10000秒以下が好ましい。

【0227】本発明の画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下が好ましく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満（好ましくは55℃以下）である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。

【0228】本発明における有機銀塩含有流体もしくは熱画像形成層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。本発明の粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ25℃で測定される。ここで、本発明における有機銀塩含有流体もしくは熱画像形成層塗布液は剪断速度 $0.1S^{-1}$ における粘度は $400mPa \cdot s$ 以上 $100,000mPa \cdot s$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500mPa \cdot s$ 以上 $20,000mPa \cdot s$ 以下である。また、剪断速度 $1000S^{-1}$ においては $1mPa \cdot s$ 以上 $200mPa \cdot s$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5mPa \cdot s$ 以上 $80mPa \cdot s$ 以下である。

【0229】チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比が大ききること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0230】本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層を構成する。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各乳剤層（感光性層）の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0231】本発明の感光性層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。本発明の感光性層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料などの有機染料、アゾ系顔料、多環式顔料（フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料など）、染付けレーキ顔料、アジン顔料をはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料（例えば特開平5-341441号記載の化合物1~9、特開平5-165147号記載の化合物3-6~18および3-23~38など）、アゾメチン染料（特開平5-341441号記載の化合物17~47など）、インドアニリン染料（例えば特開平5-289227号記載の化合物11~19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2-10~11など）およびアゾ染料（特開平5-341441号記載の化合物10~16）が、好ましい顔料としてはアントラキノン系のインダントロン顔料（C.I. Pigment Blue 60など）、フタロシアニン顔料（C.I. Pigment Blue 15等の銅フタロシアニン、C.I. Pigment Blue 16等の無金属フタロシアニンなど）、染付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニル顔料、インジゴ、無機顔料（群青、コバルトブルーなど）が挙げられる。これらの染料や顔料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に画像形成材料 $1m^2$ 当たり $1\mu g$ 以上 $1g$ 以下の範囲で用いることが好ましい。また、赤味調整のためにジオキサン系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料などを併用してもよい。

【0232】本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。

【0233】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、こうした染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許5,380,

635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号がある。

【0234】本発明における熱現像画像形成材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層（画像形成層）を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面画像形成材料であることが好ましい。

【0235】本発明において片面画像形成材料は、搬送性改良のためにマット剤を添加しても良い。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マット剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては0.1 μ m~30 μ mの粒径のものを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は塗膜のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状お

よび粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0236】本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、さらに好ましくは700秒以下50秒以上である。本発明において、マット剤は画像形成材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0237】本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンブアン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0238】本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域においての吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述のアンチハレーション層と同じである。

【0239】米国特許第4,460,681号および同第4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0240】本発明の画像形成層（感光性層）、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT.H.James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0241】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の

保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳「液体混合技術」(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0242】本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号、米国特許5,380,644号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-188135号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許3,885,965号などに記載のポリシロキサン系界面活性剤、特開平6-301140号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0243】本発明に用いられる溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック(オーム社、1994年刊)などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては40℃以上180℃以下のものが好ましい。

【0244】本発明の溶剤の例としてはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフエン、トリフルオロエタノール、パーフルオロベンタン、キシレン、n-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルホン、パーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。

【0245】本発明における熱現像用写真乳剤は、種々の支持体上に被覆させることができる。典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム(PETフィルム)、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。可撓性基材、特に、バライタおよび/または部分的にアセチル化された α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2~10である α -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典

型的に用いられる。支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

【0246】本発明における熱現像画像形成材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩(例えば塩化物、硝酸塩など)、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号および同第3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第3,428,451号に記載のような不溶性無機塩などを含む層などを有してもよい。

【0247】本発明における熱現像画像形成材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号、米国特許第3,432,300号、同第3,698,909号、同第3,574,627号、同第3,573,050号、同第3,764,337号および同第4,042,394号に例示されている。

【0248】本発明における熱現像画像形成材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0249】本発明における熱現像画像形成材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のアライマー層などを含むことができる。本発明の画像形成材料はその材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の材料とならないことが好ましい。

【0250】本発明の画像形成材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した画像形成材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80~250℃であり、さらに好ましくは100~140℃である。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒がさらに好ましい。

【0251】本発明の画像形成材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好

ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0252】本発明の画像形成材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を画像形成材料に対して斜めに入光させる技術や、W095/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0253】本発明の画像形成材料を露光するにはSPIE 10 vol.169 Laser Printing 116-128頁(1979)、特開平4-51043号、W095/31754号などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0254】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例-1

《PET支持体の作成》テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化して130℃で5時間乾燥した後、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 μ mになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0255】これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175 μ mのロールを得た。

【0256】《表面コロナ処理》ヒラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m²/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV \cdot A \cdot 分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0257】《下塗り支持体の作成》

(下塗り塗布液Aの調製)ポリエステル共重合体水分散物ベスレジンA-515GB(30wt%、高松油脂(株)製)200mlにポリスチレン微粒子(平均粒径0.2 μ m)1g、界面活性剤1(1wt%)20mlを添加し、これに蒸留水を加えて1000mlとして下塗り塗布液Aとした。

【0258】(下塗り塗布液Bの調製)蒸留水680mlにスチレン-ブタジエン共重合体水分散物(スチレン/ブタジエン/イタコン酸=47/50/3(重量比)、濃度30wt%、)200ml、ポリスチレン微粒子(平均粒径2.5 μ m)0.1gを添加し、更に蒸留水を加えて1000mlとして下塗り塗布液Bとし

た。

【0259】(下塗り塗布液Cの調製)イナートゼラチン10gを蒸留水500mlに溶解し、そこに特開昭61-20033号明細書記載の酸化スズ-酸化アンチモン複合物微粒子の水分散物(40wt%)40gを添加して、これに蒸留水を加えて1000mlにして下塗り塗布液Cとした。

【0260】(下塗り支持体の作成)上記コロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液Aをバーコーターでウェット塗布量が5ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥した。乾燥膜厚は約0.3 μ mであった。次いでこの裏面(バック面)にコロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液Bをバーコーターでウェット塗布量が5ml/m²、乾燥膜厚が約0.3 μ mになるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更にこの上に下塗り塗布液Cをバーコーターでウェット塗布量が3ml/m²、乾燥膜厚が約0.03 μ mになるように塗布して180℃で5分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0261】《有機酸銀分散物の調製》ヘンケル社製ベヘン酸(製品名Edenor C22-85R)44.0g、蒸留水730ml、tert-ブタノール60mlを79℃で攪拌しながら1N-NaOH水溶液117mlを55分かけて添加し240分反応させた。次いで、硝酸銀19.2gの水溶液112.5mlを45秒かけて添加し、そのまま20分間放置し、30℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が30 μ S/cmになるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-205)7.4gおよび水を添加し、全量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

【0262】次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタクションチャンバー使用)の圧力を1750kg/cm²に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物Bを得た。こうして得たベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は平均短径0.04 μ m、平均長径0.8 μ m、変動係数30%の針状粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizerXにて行った。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。

【0263】《還元剤の25wt%分散物の調製》1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサノール100gとクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバールMP203の20wt%水溶液80gに水220gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5 μ mのジルコニアビーズ1000g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて3時間分散し還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子は平均粒

径 $0.65\mu\text{m}$ であった。

【0264】《メルカプト化合物の20wt%分散物の調製》3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1,2,4-トリアゾール80gとクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバールMP203の20wt%水溶液40gに水280gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて15時間分散しメルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子は平均粒径 $0.54\mu\text{m}$ であった。

【0265】《有機ポリハロゲン化合物の30wt%分散物の調製》トリプロモメチルフェニルスルホン48gと3-トリプロモメチルスルホニル-4-フェニル-5-トリデシル-1,2,4-トリアゾール48gとクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバールMP203の20wt%水溶液48gに水224gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれるポリハロゲン化合物粒子は平均粒径 $0.70\mu\text{m}$ であった。

【0266】《本発明の化合物1-15 10wt%水溶液の調製》本発明の化合物1-15の50gを蒸留水450gに溶解した。本発明の一般式(1)で表される他の化合物の水溶液も同様に調製できる。

【0267】《フタラジン化合物のメタノール溶液の調製》6-イソプロピルフタラジン26gをメタノール100mlに溶解して使用した。

【0268】《顔料の20wt%分散物の調製》C.I. Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0269】《ハロゲン化銀粒子1の調製》蒸留水1421ccに1wt%臭化カリウム溶液6.7ccを加え、さらに1N硝酸を8.2cc、フタル化ゼラチン21.8gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応釜中で攪拌しながら、35℃に液温を保ち、硝酸銀37.04gに蒸留水を加え159ccに希釈した溶液a1と臭化カリウム32.6gを蒸留水にて容量200ccに希釈した溶液b1を準備し、コントロールダブルジェット法でpAgを8.1に維持しながら、溶液a1の全量を一定流量で1分間かけて添加した。(溶液b1は、コントロールダブルジェット法にて添加)その後3.5wt%の過酸化水素水溶液を30cc添加し、さらにベンゾイミダゾールの3wt%水溶液を36cc添加した。その後、再び溶液a1を蒸留水

希釈して317.5ccにした溶液a2と、溶液b1に対して最終的に銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム酸二カリウムを溶解し液量を溶液b1の2倍の400ccまで蒸留水希釈した溶液b2を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、pAgを8.1に維持しながら、一定流量で溶液a2を10分間かけて全量添加した。(溶液b2は、コントロールダブルジェット法で添加)その後2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールの0.5wt%メタノール溶液を50cc添加し、さらに硝酸銀でpAgを7.5に上げてから1N硫酸を用いてpHを3.8に調整し攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン3.5gを加えて1Nの水酸化ナトリウムを添加して、pH6.0、pAg8.2に調整してハロゲン化銀分散物を作成した。

【0270】できあがったハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.031\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数11%の純臭化銀粒子である。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルカムンク法を用いて85%と求められた。

【0271】上記乳剤を攪拌しながら50℃に昇温し、N,N'-ジヒドロキシ-N,N'-ジエチルメラミンの0.5wt%メタノール溶液を5ccとフェノキシエタノールの3.5wt%メタノール溶液5ccを加え、1分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀1モルに対して 3×10^{-5} モル加えた。さらに2分後分光増感色素1の固体分散物(ゼラチン水溶液)を銀1モル当たり、 5×10^{-3} モル加え、さらに2分後テルル化合物を銀1モル当たり 5×10^{-5} モル加えて50分間熟成した。熟成終了間際に、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを銀1モル当たり 1×10^{-3} モル添加して温度を下げ、化学増感を終了しハロゲン化銀粒子1を作成した。

【0272】《ハロゲン化銀粒子2の調製》水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度35℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gおよび硝酸アンモニウム0.9gを含む水溶液159mlと臭化カリウムおよび沃化カリウムを92:8のモル比で含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで、硝酸銀5.4gおよび硝酸アンモニウム2gを含む水溶液476mlおよび1リットル中に 1×10^{-5} モルの六塩化イリジウム酸二カリウムと1モルの臭化カリウムを含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1gを添加し、さらにpHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をした。その後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.2に調整し沃臭化銀粒子(沃素含量コア8モル%、平均2モル%、平均サイズ $0.05\mu\text{m}$ 、投影面積変動係数8%、{100}面比率88%の立方体粒子)の調製を終えた。

【0273】こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム85μモルと2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィ

61

ンセレニドを 1.1×10^{-5} モル、 1.5×10^{-5} モルのテルル化合物、塩化金酸 3.5×10^{-8} モル、チオシアン酸 2.7×10^{-4} モルを添加し、120分間熟成した後40℃に急冷したのち、 1×10^{-4} モルの分光増感色素1と 5×10^{-4} モルの2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを添加し30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤2を得た。

【0274】《乳剤層塗布液の調製》

(乳剤層塗布液)上記で得た有機酸銀分散物100g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20wt%水溶液5gを混合し40℃に保った中へ、上記25wt%還元剤分散物25.4g、顔料C.I. Pigment Blue 60の20wt%水分散物を1.2g、表1記載の本発明の化合物、有機ポリハロゲン化合物30wt%分散物11.5g、メルカプト化合物20wt%分散物3.5gを添加した。その後、40℃に保温した限外濾過(UF)精製したSBRラテックス40wt%を110gを添加して十分攪拌した後、フタラジン化合物のメタノール液を6mlを添加し有機酸銀含有液を得た。また、ハロゲン化銀粒子1を5gとハロゲン化銀粒子2を5g事前によく混合し塗布直前にスタチックミキサーで有機酸銀含有液と混合し乳剤層塗布液を調製しそのままコーティングダイへ塗布量1.4g/㎡となるように送液した。

【0275】上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No. 1ローター)で85[mPa・s]であった。レオメトリックスファーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000(1/秒)においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0276】なお、UF精製したSBRラテックスは以下のようにして得た。下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュール、FS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製したものをを用いた。この時ラテックス濃度は40wt%であった。

【0277】(SBRラテックス:-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス)平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 、25℃60%RH下での平衡含水率0.6wt%、濃度45wt%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電液工業(株)製伝導度計CM-30S使用しラテックス原液(40wt%)を25℃にて測定)、pH8.2

【0278】《乳剤面中間層塗布液の調製》

(中間層塗布液)ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10wt%水溶液772g、メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比59/9/26/5/1)ラテックス27.5wt%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%水溶液を2ml、ベンジルアルコール4g、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート1gとベンゾイソチアゾリノン10mgを加えて中間層塗布液とし、5ml/㎡になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度

62

計40℃(No. 1ローター)で22[mPa・s]であった。

【0279】《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》

(保護層第1層塗布液)イナートゼラチン80gを水に溶解し、1Nの硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%水溶液を5ml、フェノキシエタノール1gを加え、総量1000gになるように水を加えて保護層第1層塗布液とし、10ml/㎡になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No. 1ローター)で18[mPa・s]であった。

10 【0280】《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

(保護層第2層塗布液)イナートゼラチン100gを水に溶解し、N-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5%溶液を20ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%溶液を16ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径 $4.0 \mu\text{m}$)25g、1Nの硫酸を44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量155gとなるよう水を添加して、4wt%のクロムみょうばんと0.67wt%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを保護層第2層塗布液とし、10ml/㎡になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No. 1ローター)で10[mPa・s]であった。

【0281】《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液の調製)塩基プレカーサー化合物64g、および花王(株)製界面活性剤デモールN 10gを蒸留水246mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アミメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ の、塩基プレカーサーの固体微粒子分散液を得た。

30 【0282】《染料固体微粒子分散液の調製》シアニン染料化合物9.6gおよびp-アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アミメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ の染料固体微粒子分散液を得た。

【0283】(ハレーション防止層塗布液の調製)ゼラチン16.5g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液70g、上記染料の固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ $6.5 \mu\text{m}$)1.5g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、着色染料化合物の1wt%水溶液0.2g、 H_2O を844ml混合しハレーション防止層塗布液を調製した。

【0284】(保護層塗布液の調製)容器を40℃に保温しゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N'-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、 t -オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$ を32mg、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4(\text{CH}_2)_4\text{S}\text{O}_3\text{Na}$ を64mg、 H_2O を950ml混合して保護層塗布液とした。上記において用いた化合物の構造式は以下のとおり

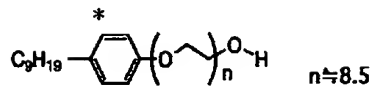
50

である。

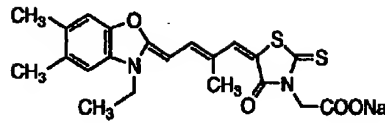
【0285】

*【化21】

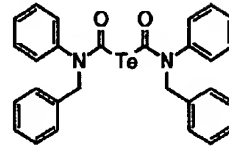
界面活性剤1



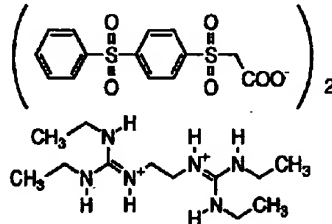
分光増感色素1



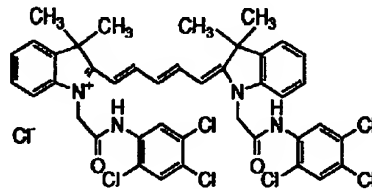
テルル化合物



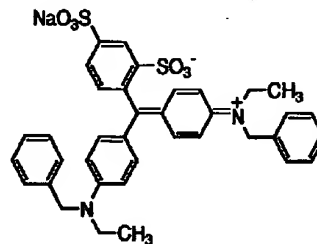
塩基プレカーサー化合物



シアニン染料化合物



着色染料化合物



【0286】《熱現像感光材料の作成》上記下塗りを実施した支持体にハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m²となり、保護層塗布液をゼラチン塗布量が1g/m²となるように同時重層塗布し、乾燥しハレーション防止バック層を作成した後、バック面と反対の面に下塗面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。なお、バック面塗布後巻き取らずに乳剤面を塗布した。

【0287】塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を0.18mmに、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa低く設定した。引き続くリングゾーンでは、乾球温度が18℃、湿球温度が12℃の風を平均風速は7m/秒で30秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つるまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、※50

※乾球温度が30℃、湿球温度が18℃の乾燥風を、穴からの吹き出し風速20m/秒で、200秒間吹き当てて、塗布液中の溶剤の揮発を行った。

【0288】また、比較の感光材料として乳剤塗布液に10wt%の4-n-ヘキシルオキシフタル酸水溶液を添加した感光材料1、乳剤塗布液に4-ヒドロキシフタル酸水溶液を添加した感光材料2を作成した。

【0289】各感材試料について下記評価を実施した結果を表1に示す。

【0290】(写真性能の評価)647nmレーザ感光計(最大出力500mW)で法線に対して30度の斜度で感光材料を露光した後、感光材料を120℃で15秒間処理(現像)し、得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、Dmin、感度(Dminより1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数)で評価した。感度については感光材料3

の感度を100とした。また、濃度1となる領域の画像色調を下記の基準で目視にて評価した。

◎・・・冷黒調。

○・・・微かに暖調であるが気にならない。

△・・・暖調であるが実用的に許容される。

×・・・著しく暖調であり不可。

【0291】(強制経時保存性の評価)それぞれの感材を30.5cm×25.4cmに裁断し角を内径0.5cmのラウンドコーナーとし、25℃-50%RHの条件下1日放置し、感光材料それぞれ10枚ずつを防湿材料でできた袋の中に密閉し、さらに35.1cm×26.9cm×3.0cmの化粧箱に入れ、50℃で5日間経時した(強制経時)。この試料と比較用に保存温度を4℃とした以外は強制経時と同ようにした試料とを写真性の評価と同じ処理を行い、カブリ部分の濃度を測定した。経時保存性はカブリ増加として評価した。

(カブリ増加)=(強制経時試料のカブリ)-(比較試料のカブリ)

カブリ増加が低いほど経時保存性が良好である。 *

*【0292】(光照射画像保存性評価)写真性評価と同様に露光現像した感光材料を、直射日光のあたるガラス窓の内側に張り付け1日間放置した後の画像の様子を下記の基準で目視評価した。

◎・・・ほとんど変化がない。

○・・・微かに色調変化があるが気にならない。

△・・・画像部変色があるが実用的に許容される。

×・・・Dminが変色し濃度が上がり不可。

【0293】(暗熱画像保存性評価)写真性評価と同様に露光現像した感光材料を、遮光した条件下40℃で1日間放置した後の画像の様子を下記の基準で目視評価した。

◎・・・ほとんど変化がない。

○・・・微かに色調変化があるが気にならない。

△・・・画像部変色があるが実用的に許容される。

×・・・Dminが変色し濃度が上がり不可。

【0294】

【表1】

表 1

| 感材試料 番号 | 本発明の化合物 | 添加量 (mmol/m ²) | 感度 | カブリ | 色調 | 強制経時保存後 のカブリ | 光照射画像 保存性 | 暗熱画像 保存性 | 備考 |
|------------|-----------------|-------------------------------|-----|------|----|-----------------|--------------|-------------|-----|
| 1 | 4-n-ヘキシルオキシフタル酸 | 0.8 | 80 | 0.09 | △ | 0.12 | △ | △ | 比較例 |
| 2 | 4-ヒドロキシフタル酸 | 0.8 | 97 | 0.08 | △ | 0.60 | × | × | 比較例 |
| 3 | 1-1 | 0.8 | 100 | 0.09 | ◎ | 0.10 | ○ | ○ | 本発明 |
| 4 | 1-10 | 0.8 | 100 | 0.09 | ◎ | 0.11 | ○ | ○ | 本発明 |
| 5 | 1-10 | 1.0 | 103 | 0.11 | ◎ | 0.12 | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 6 | 1-10 | 1.2 | 108 | 0.11 | ◎ | 0.10 | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 7 | 1-15 | 0.8 | 100 | 0.10 | ○ | 0.12 | ◎ | ○ | 本発明 |
| 8 | 1-15 | 1.5 | 100 | 0.12 | ◎ | 0.11 | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 9 | 1-19 | 0.8 | 100 | 0.10 | ◎ | 0.11 | ◎ | ◎ | 本発明 |
| 10 | 1-22 | 0.8 | 100 | 0.10 | ◎ | 0.11 | ◎ | ◎ | 本発明 |

【0295】表1より、本発明の効果は明らかである。

【0296】実施例2

《ハロゲン化銀乳剤の調製》

(乳剤A) 水700mlにフタル化ゼラチン11gおよび臭化カリウム30mg、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム10mgを溶解して温度55℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムを1モル/リットルで含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で6分30秒間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.5gを含む水溶液476mlと臭化カリウムを1モル/リットルで含むハロゲン塩水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で28分30秒間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させて脱塩処理をし、化※50

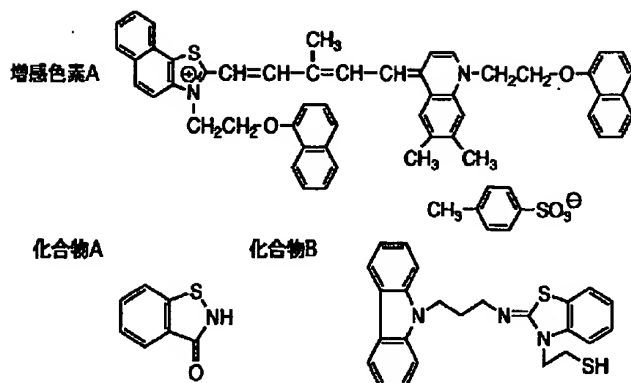
※化合物Aを0.17g、脱イオンゼラチン(カルシウム含有量として20ppm以下)を23.7g加え、pH5.9、pAg8.0に調整した。得られた粒子は平均粒子サイズ0.11 μ m、投影面積変動係数8%、(100)面比率93%の立方体粒子であった。

【0297】こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりベンゼンチオスルホン酸ナトリウム76 μ モルを添加し、3分後にチオ硫酸ナトリウム154 μ モルを添加して、100分熟成した。

【0298】その後、40℃に温度を保ち、ハロゲン化銀1モルに対して6.4 $\times 10^{-4}$ モルの増感色素A、6.4 $\times 10^{-3}$ モルの化合物Bを攪拌しながら添加し、20分後に30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤Aの調製を終了した。

【0299】

【化22】



【0300】《有機銀分散物の調製》

＜有機銀A＞アラキシン酸6.1g、ペヘン酸37.6g、蒸留水700ml、tert-ブタノール70ml、1N-NaOH水溶液123mlを混合し、75℃で1時間攪拌し反応させ、65℃に降温した。次いで、硝酸銀22gの水溶液112.5mlを45秒かけて添加し、そのまま5分間放置し、30℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が30μS/cmになるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-205)5gおよび水を添加し、全体量を500gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

【0301】次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンバー使用)の圧力を1750kg/cm²に調節して、三回処理し、有機銀分散物Aを得た。こうして得た有機銀分散物に含まれる有機銀粒子は平均短径0.04μm、平均長径0.8μm、変動係数30%の針状粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizerXにて行った。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。こうして、ペヘン酸銀含*

*有率85モル%の有機銀Aを調製した。

【0302】《1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンの固体微粒子分散物の調製》1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン20gに対してクラレ(株)製MPポリマーのMP-203を3.0gと水77mlを添加してよく攪拌して、スラリーとして3時間放置した。その後、0.5mmのジルコニアビーズを360g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて3時間分散し還元剤固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80wt%が0.3μm以上1.0μm以下であった。

【0303】《トリプロモメチルフェニルスルホンの固体微粒子分散物の調製》トリプロモメチルフェニルスルホン30gに対してヒドロキシプロピルメチルセルロース0.5g、化合物C0.5gと、水88.5gを添加し良く攪拌してスラリーとして3時間放置した。その後、還元剤固体微粒子分散物の調製と同様にしてカブリ防止剤の固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80wt%が0.3μm以上1.0μm以下であった。

【0304】《乳剤層塗布液の調製》上記で作成した有機銀銀微結晶分散物の銀1モルに対して、以下のバインダー、素材、およびハロゲン化銀乳剤Aを添加して、水を加えて、乳剤層塗布液とした。

【0305】

| | |
|--|----------------------------|
| バインダー; ラックスター3307B | 固形分として 470g |
| (大日本インキ化学工業(株)製; SBRラテックスでガラス転移温度17℃) | |
| 1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン | 固形分として 110g |
| トリプロモメチルフェニルスルホン | 固形分として 25g |
| ポリビニルアルコール(クラレ(株)製MP-203) | 46g |
| 6-iso-ブチルフタラジン | 0.12モル |
| 染料A | 0.62g |
| ハロゲン化銀乳剤A | Ag量として 0.05モル |
| 硬調化剤1、2または3 | 2×10 ⁻³ モル/モルAg |

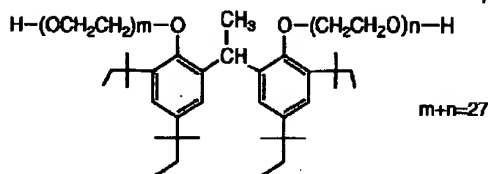
【0306】

※ ※ 【化23】

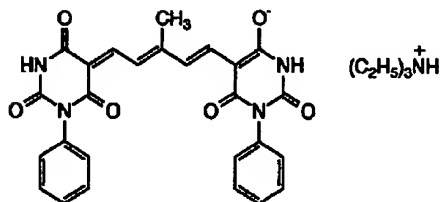
69

70

化合物C



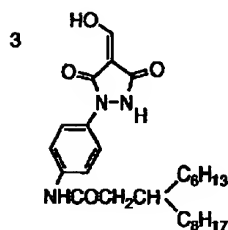
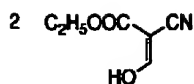
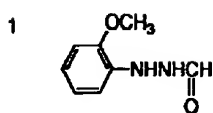
染料A



【0307】

【化24】

<硬調化剤>

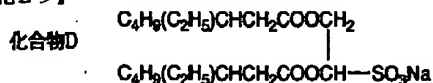


(例示化合物C-42と同じ)

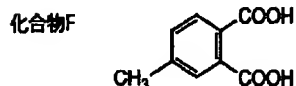
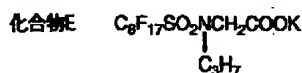
【0308】《乳剤面保護層塗布液の調製》固形分27.5 wt%のポリマーラテックス(メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸=59/9/26/5/1の共重合体でガラス転移温度55℃) 109gにH₂O 3.75gを加え、造膜助剤としてベンジルアルコール4.5g、化合物D 0.45g、化合物E 0.125g、化合物F 0.0125モル、およびポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA-217) 0.225gを加え、さらにH₂Oを加えて、150gとし、塗布液とした。

【0309】

【化25】



40



*【0310】《バック/下塗り層のついたPET支持体の作成》

(1)支持体

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い、IV(固有粘度)=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをベレット化した後、130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出した後急冷し、熱固定後の膜厚が120μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0311】これを周速の異なるロールを用い、3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。このときの温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後、テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4.8kg/cm²で巻きとった。このようにして、幅2.4m、長さ3500m、厚み120μmのロールを得た。

【0312】

71

72

(2)下塗り層(a)

ポリマーラテックス①

スチレン/ブタジエン/ヒドロキシエチルメタクリレート/ジビニルベンゼン

=67/30/2.5/0.5 (重量%)

160mg/m²

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン

4mg/m²

マツト剤 (ポリスチレン、平均粒子径2.4μm)

3mg/m²

【0313】

(3)下塗り層(b)

アルカリ処理ゼラチン

(Ca²⁺含量30ppm、ゼリー強度230g)50mg/m²

染料A

780nmの光学濃度が1.0になる塗布量

【0314】

(4)導電層

ジュリマーET-410 (日本純薬(株)製)

96mg/m²

ゼラチン

50mg/m²

化合物A

0.2mg/m²

ポリオキシエチレンフェニルエーテル

10mg/m²

スミテックスレジンM-3

18mg/m²

(水溶性メラミン化合物 住友化学工業(株)製)

染料A

780nmの光学濃度が1.0になる塗布量

SnO₂/Sb (9/1重量比、針状微粒子、長軸/短軸=20~30; 石原産業(株)製)120mg/m²

マツト剤 (ポリメチルメタクリレート、平均粒子径5μm)

7mg/m²

【0315】

(5)保護層

ポリマーラテックス②

メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/

2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸

=59/9/26/5/1 (重量%の共重合体)

1000mg/m²

ポリスチレンスルホン酸塩 (分子量1000~5000)

2.6mg/m²

セロゾール524 (中央油脂(株)製)

30mg/m²

スミテックスレジンM-3

218mg/m²

(水溶性メラミン化合物、住友化学工業(株)製)

【0316】支持体の片面に下塗り層(a)と下塗り層(b)を順次塗布し、それぞれ180℃、4分間乾燥した。ついで、下塗り層(a)と下塗り層(b)を塗布した反対側の面に導電層と保護層を順次塗布し、それぞれ180℃、30秒間乾燥してバック/下塗り層のついたPET支持体を作成した。

【0317】このようにして作成したバック/下塗り層のついたPET支持体を150℃に設定した全長30m熱処理ゾーンに入れ、張力14g/cm²、搬送速度20m/分で自重搬送した。その後、40℃のゾーンに15秒間通し、10kg/cm²の巻き取り張力で巻き取った。

【0318】《熱現像画像形成材料の調製》前記バック/下塗り層のついたPET支持体の下塗り層の上に前記の乳剤層塗布液を塗布銀量1.6g/m²になるように塗布した。さらにその上に、前記乳剤面保護層塗布液をポリマーラテックスの塗布量が2.0g/m²になるように塗布した。

*【0319】乳剤面保護層の化合物Fのかわりに当モル量の本発明の一般式(1)で表される化合物1-1、1-7、1-10、1-12、1-14、1-15、1-16、1-18、1-22を用いたサンプルを同様に調製した。また比較用として4-メトキシフタル酸、4-ヘキシルオキシフタル酸におきかえたサンプルを調製した。

【0320】《写真性能の評価》

(露光処理)得られた塗布サンプルを780nmにピークを有する干渉フィルターおよびステップウェッジを介して、発光時間10⁻⁶秒のキセノンフラッシュ光で露光し、115℃で20秒間熱現像処理を行った。

【0321】実施例1と同様にして評価した結果、本発明の化合物を含有するサンプルは感度高く、カブリ低く、高い濃度を与えることが判った。また、画像形成前後の保存性、色調も良好であった。

*50 【0322】これに対し、化合物Fを用いたサンプルは

73

高カブリであり、4-メトキシフタル酸ではカブリが高い傾向にあり、4-ヘキシルオキシフタル酸では濃度が低かった。なお、硬調化剤1、2、3のいずれにおいても同様の結果を示した。

74

【0323】

【発明の効果】本発明により、高感度で低カブリで、冷黒調な画像を形成でき、画像形成前後の保存性、取り扱い性の良好な優れた熱現像画像形成材料を得た。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 博幸
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BB00
BB03 BB12 BB25 BB27 CB00
CB03 DA06